

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-158633

(43)Date of publication of application : 21.06.1989

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

B41M 5/26

(21)Application number : 62-317034

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 15.12.1987

(72)Inventor : OKAWA HIDEKI

## (54) INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an information recording medium with which are simultaneously and compatibly provided with two characteristics; oxidation resistance and recording sensitivity by laminating and forming recording films which are different in crystallization temp. from each other on a substrate.

**CONSTITUTION:** The recording film having the relatively high crystallization temp. and the recording film having the relatively low crystallization temp. are laminated and formed on a substrate in the case of forming the amorphous recording films contg. carbon, hydrogen and a metal, metalloid or semiconductor element and having the crystallization temp. thereon. The recording film having the relatively low crystallization temp. contributes to the improvement of the recording sensitivity and the recording film having the relatively high crystallization temp. to the improvement of the oxidation resistance and, therefore, the resultant information recording medium is capable of simultaneously maintaining the two characteristics; the recording sensitivity and oxidation resistance. Te, Se, Bi, Ge, Sb, Sn, Pb, Ga, In or Ag is usable as the metal element. Sputtering vapor deposition is executed in an atmosphere consisting of gaseous alkane, gaseous alkene or gaseous alkyne and rare gas in the case of forming the recording film by sputtering.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-158633

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月21日

G 11 B 7/24  
B 41 M 5/26A-8421-5D  
X-7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 情報記録媒体

⑯ 特 願 昭62-317034

⑰ 出 願 昭62(1987)12月15日

⑱ 発 明 者 大 川 秀 樹 神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社東芝柳町工場内  
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
⑳ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

情報記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基板、並びに炭素、水素及び金属、半金属又は半導体元素を含む、結晶化温度を有するアモルファス状態の記録膜からなる情報記録媒体において、基板上に互いに結晶化温度が異なる記録膜を積層したことを特徴とする情報記録媒体。

(2) 前記金属元素は、Te、Se、Bi、Ge、Sb、Sn、Pb、Ga、In又はAgである特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

(3) 前記記録膜は、アルカンガス、アルケンガス又はアルキンガス、及び希ガスからなる雰囲気中で金属、半金属又は半導体元素をスパッタ蒸着して形成する特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

(4) 前記記録膜は、ヒートモード方式による記録膜である特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

(5) 前記互いに異なる結晶化温度が100℃以上と200℃以下である特許請求の範囲第1項記載の情報記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、高感度でかつ長寿命の情報記録媒体に関する。

(従来技術)

アルカンガス、アルケンガス又はアルキンガスのような炭化水素ガスとArのような希ガスとの混合雰囲気中でTeその他の金属、半金属又は半導体(以下「金属等」と呼ぶ)をスパッタ蒸着すると、基板上に堆積した情報記録膜は、X線回折によっても特定指数面からの回折ピークが認められないアモルファスであることが知られている。これはTeクラスタが炭化水素マトリクス中に分散して、Teの凝集がマトリクスによって阻害されているためである。CH<sub>4</sub>ガス中でTeをスパッタしたときには、X線小角散乱法から、約30

$\lambda$  の大きさの T e クラスタが炭化水素マトリクス中に分散していることが分っている。以下このような記録膜を、代表して「T e - C 膜」と呼ぶ。T e - C 膜は、本来は結晶状態で存在する金属等又はその合金が、非常に細かく 30 ~ 50  $\text{\AA}$  の大きさで、炭素及び水素中に分散しているため、記録膜全体としてみると一定の結晶指数面をもたない。分散質としての金属等は様々な結晶指数面を有するが、これがランダムに配置しているために、X 線回折で調べても特定の位置（回折角度）に回折ピークが生じないのである。T e - C 膜は、金属等の単体やその合金膜に比べて、一般に電気伝導度が悪いが、耐酸化性にはすぐれているという特色がある。

金属等の酸化反応は複雑であり、温度、湿度、気体雰囲気（空気、 $\text{CO}_2$  等）等によって反応が異なる。湿度の影響の少ないか又はほとんど無視し得る状態での酸化は、通常「乾食」と呼ばれるが、その反応メカニズムは湿食と呼ばれる水溶液中の金属等の腐蝕反応と全く同様に、酸化反応と

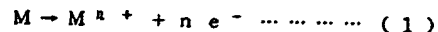
ない。

しかし、電気伝導度がよい金属と金属の間に、T e - C 膜のように炭素や水素のような不導体が存在すると電子が移動できないため、連続的に酸化反応が進行していくことはない。従って T e - C 膜の表面に、たまたま金属等やその合金が露出していたとしても、その下地方向や横方向への酸化の進行は阻止される。これが T e - C 膜が耐酸化性に優れていることの理由である。長期間酸化されないということは、長期間安定に一定の書き込み能力を有する、即ち寿命が長いということであり、これは追記型の光記録媒体としては必要不可欠な要件である。

ところで T e - C 膜は、前述のようにアモルファスであるため、結晶化温度が存在する。T e - C 膜の酸化のない状態における結晶化プロセスを調べるため、 $\text{N}_2$  気流中で昇温し、示差走査熱分析を行ったところ、T e - C 膜の結晶化温度は、T e が多いほど低温側に位置し、T e が減少するほど高温側にシフトすることが見いだされた。

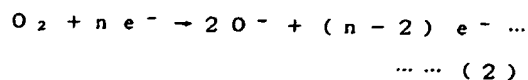
還元反応が同時に同一表面で進行すると説明されている。

金属 M を例にとると、金属原子は酸化時に、結晶格子において下記 (1) 式に従って金属イオンと電子に解離する。

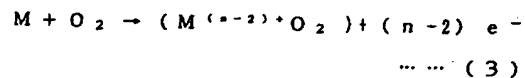


従ってこの電子を何らかの形で消費しなければ、金属表面の近傍には、正と負の電荷をもった電気二重層が生じるのみである。

しかし、このとき下記 (2) の還元反応が同時に進行すると、(1) で生じた  $n e^-$  が消費される。



(1) と (2) の反応をまとめると、次の (3) 式となり、酸化物が生成する。



そのためには (1) で生ずる  $n e^-$  は、ただちに還元反応が生ずる場所まで移動しなければなら

(発明が解決しようとする問題点)

ところでレーザ光等の光によってヒートモード記録をする場合には、T e の多い方が光の吸収率が大きくなるため、感度も向上する。しかし記録膜中の炭素及び水素は減少するため、前述の耐酸化性は悪化する。

炭素、水素及び金属等を含む記録膜が酸化される場合には、膜中の金属等同士が凝集して結晶化が起っている。従って耐酸化性能を維持していくためには、記録膜をできるだけ長くアモルファス状態に保つ必要がある。即ち結晶化温度ができるだけ高い方がよい。しかし上に述べた通り、結晶化温度の高いものは T e が少ないため、光記録の感度が低下する。

従来は、基板上に単層の記録膜を積層していたが、これでは常に一定の結晶化温度をしか得ることができないため、結晶化温度の高いものにすれば記録感度が低下し、他方結晶化温度の低いものにすれば耐酸化性が低下して、2つの特性（記録感度と耐酸化性）を両立することは困難であった。

## 〔発明の構成〕

(問題点を解決するための手段)

本発明は上記問題点を解決するために、基板、並びに炭素、水素及び金属、半金属又は半導体元素を含む、結晶化温度を有するアモルファス状態の記録膜からなる情報記録媒体において、基板上に互いに結晶化温度が異なる記録膜を積層したことを特徴とする情報記録媒体を提供する。

(作用)

本発明によれば、従来と同一の膜厚の記録膜において、互いに結晶化温度の異なる、即ち相対的に結晶化温度が高い記録膜と低い記録膜を積層する。すると前述のように結晶化温度の相対的に低い記録膜は記録感度を向上させ、結晶化温度の相対的に高い記録膜は耐酸化性の向上に寄与するため、記録感度と耐酸化性の2つの特性を同時に良好に保つことができる。

(実施例)

以下添附図面を参照して、本発明の実施例を説明する。

もよい。なお半導体をターゲットとする場合には直流電源ではなく、高周波電源を用いる。

基板11は、第1層12と第2層13の成膜中は50rpmで回転17させ、全面にわたって均一に成膜されるようにした。基板としては、PCの他ポリメチルメタクリレート(PMMA)等の有機樹脂やSiO<sub>2</sub>(石英ガラス)も用いることができる。成膜中には基板11の加熱は行わなかった。

第1層12を形成した後、直ちにクライオポンプ3によって5×10<sup>-3</sup>Torr以下に排気した。この圧力になったらメタンガス4を20SCCM、アルゴンガス5を10SCCMフローさせ、第1層の場合と同様にして再度放電する。こうして第1層12上に第2層13を積層した。

記録膜(第1層と第2層の膜厚の和)厚は250Åとした。第1層の結晶化温度は130℃、第2層のそれは120℃であった。

放電終了後は窒素10でチェンバ1内をリークして大気圧に戻し、結晶化温度の相異なるTe-

## 実施例1

第1図に示した真空排気装置において、真空チェンバ1を常圧から0.5mTorrまでは油回転ポンプ2で減圧した後、切替弁20をクライオポンプ3側にし、クライオポンプ3を用いて5×10<sup>-3</sup>Torr以下に排気する。次いでメタンガス4を20SCCMとアルゴンガス5を5SCCM、それぞれマスフローコントローラ6及び7を通してチェンバ1内に導入する。

次いでイオンゲージ(図示せず)で測定しながら、チェンバ1内の圧力が5×10<sup>-3</sup>Torrになるように排気量を制御する。圧力がこの値になったらさらに5分間、圧力変動をイオンゲージで測定する。変化がなければ下に磁石(図示せず)を配置したTe(直径5インチ)カソード8に、直流スパッタ電源9から100Wの電力を投入してグロー放電を発生させ、いわゆるマグネトロン方式のスパッタリングでPC(ポリカーボネート)基板11上に第1層12を成膜する。放電は直流に限らず、13.56MHzの高周波(RF)で

C膜が積層されたPC基板15を取出す。

光ディスク用の記録媒体として用いる場合には、予め基板上に案内溝(ブリググループ)の形成された円板状の基板を用いる。

## 実施例2~4

実施例1と同様の方法によって、第1層と第2層の膜厚の和を250Åとし、第1層と第2層の結晶化温度がそれぞれ110℃と100℃、115℃と110℃、並びに120℃と115℃の2層の記録膜を積層した情報記録媒体を形成した。

第2図に実施例1~4の成膜した案内溝付きPC基板を1800rpmで回転させ、波長830nmの半導体レーザで書込んだ場合の変調度を示す。パルス幅は60nsecとした。比較のため、膜厚250ÅのTe-C単層の記録膜(結晶化温度140℃)に書込んだ結果(比較例1)も同時に示した。本発明の記録膜(実施例1~4)の方が高感度であることが分る。

第3図には本発明の2層の記録膜(実施例1~

4)と第2図に示した比較例1の記録膜、さらに同一の厚さのTe単層膜(比較例2)の高温高湿下における寿命テスト(加速テスト)の結果を示す。条件は65℃-90%とした。

寿命のモニターパラメータとして記録膜面の反射率(波長830nmにおける分光反射率)を、初期値を1に規格化して示した。

これをみると、Te膜(比較例2)はわずか数日で急激な変化があるが、本発明の記録膜(実施例1~4)はほとんど変化していない。比較した三者のうちでは比較例1が最寿命であったが、第2図に示した光記録の書き込み感度は悪く、二律相反の関係となっている。従って本発明による記録膜が、記録感度及び寿命を総合的に判断して最も優れていることが分る。

なお上記実施例では炭化水素ガスとして、アルカンガス(メタンガス)を用いたが、エチレンガスなどのアルケンガス、アセチレンなどのアルキンガスを用いてもよい。

また本実施例においては、金属等としてTeを

用いたが、Se、Bi、Ge、Sb、Sn、Pb、Ga、In又はAgも用いることができる。

#### [発明の効果]

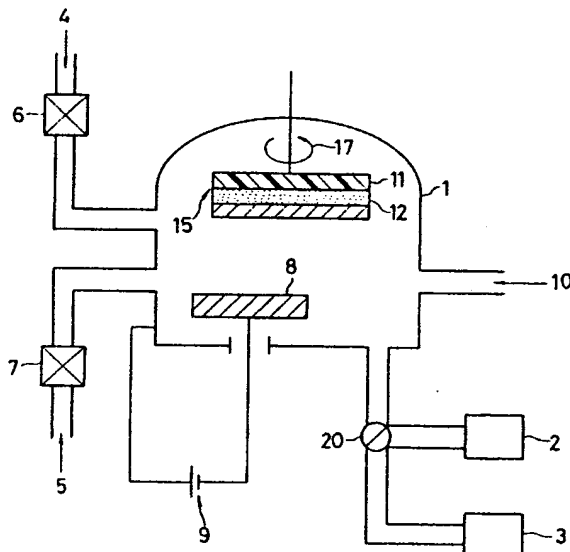
以上説明したように本発明によれば、光記録特性としての高感度と長寿命の両長所を兼ね備えた情報記録媒体を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

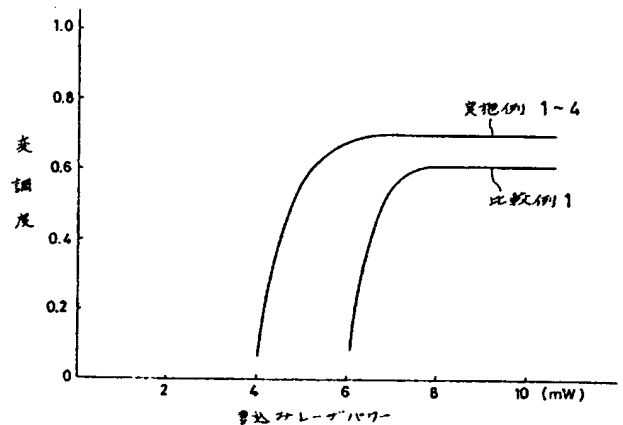
第1図は本発明の一実施例に係る真空成膜装置を示す図、第2図は本発明の一実施例の記録感度を示すグラフ図、及び第3図は本発明の一実施例の加速テストの結果を示すグラフ図である。

1……真空チェンバ、4……メタンガス、5……アルゴンガス、8……Teターゲット、

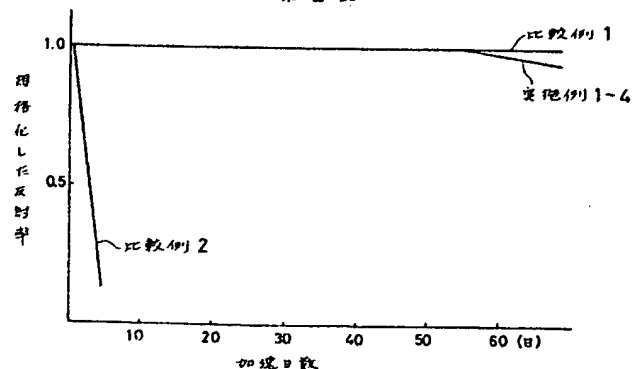
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第1図



第2図



第3図